

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

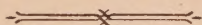
François COLIN

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE :



Contribution à l'étude des phases formées au cours de
la réduction de certains oxydes mixtes $n \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$.



Soutenue le 21 novembre 1968 devant la Commission d'examen.

M. G. CHAUDRON Président

M. A. MICHEL
M. R. COLLONGUES
M. G. VUILLARD

} Examinateurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554022_0008

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A. O. 2462

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

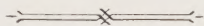
A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

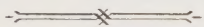
François COLIN

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE :



Contribution à l'étude des phases formées au cours de
la réduction de certains oxydes mixtes $n \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$.



Soutenue le 21 novembre 1968 devant la Commission d'examen.

M. G. CHAUDRON Président

M. A. MICHEL	}	Examineurs
M. R. COLLONGUES		
M. G. VUILLARD		



MÉMOIRE DE THÈSE

LABORATOIRE DE CHIMIE APPLIQUÉE DE L'ÉTAT SOLIDE
(Professeur R. COLLONGUES)

CENTRE D'ÉTUDES DE CHIMIE MÉTALLURGIQUE
15, rue Georges-Urbain — 94 - Vitry-sur-Seine

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHASES FORMÉES AU COURS DE LA RÉDUCTION DE CERTAINS OXYDES MIXTES $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$ (*)

Par

FRANÇOIS COLIN

L'alumine Al_2O_3 forme avec les oxydes MO de métaux bivalents des oxydes mixtes de formule générale $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$. Le but essentiel de notre travail a été d'étudier le comportement de certains de ces oxydes mixtes vis-à-vis des réducteurs classiques, le carbone, l'oxyde de carbone et l'hydrogène.

Les oxydes MO que nous avons choisis sont l'oxyde de magnésium, les oxydes de zinc, de cadmium, de mercure (éléments du groupe II B) et l'oxyde de nickel (élément de transition). Tous ces oxydes sont moins stables que l'alumine vis-à-vis de la réduction.

La réduction de l'oxyde mixte $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$ entraîne

son enrichissement en alumine. On observe la formation des différentes phases intermédiaires du diagramme d'équilibre du système $\text{MO} - \text{Al}_2\text{O}_3$: leur apparition est précédée dans certains cas de la formation de phases métastables. La plupart de ces phases sont mises en évidence pour la première fois dans notre travail.

Nous rappellerons tout d'abord quelques généralités sur les aluminés de transition et les oxydes mixtes $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$: nous indiquerons également certains aspects thermodynamiques de la réduction d'un oxyde mixte $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$. Nous exposerons ensuite l'ensemble de nos résultats.

Généralités sur les aluminés de transition et les oxydes mixtes $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$

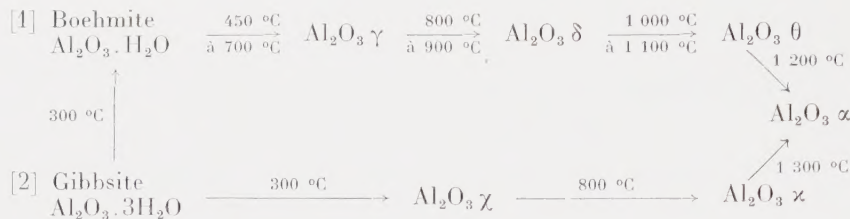
1° Les aluminés de transition. — On appelle ainsi les aluminés obtenues par déshydratation plus ou moins poussée des hydrates cristallisés d'alumine. Elles ren-

ferment une petite quantité d'eau de constitution et sont plus ou moins bien cristallisées. Par déshydratation totale, elles conduisent toutes à l'alumine α ou corindon.

(*) Ce mémoire constitue la dernière partie du travail de thèse de Doctorat ès Sciences Physiques de M. F. COLIN, soutenue à la Faculté des Sciences de Paris devant la Commission d'examen (M. G. CHAUDRON, *Président* ; MM. A. MICHEL, R. COLLONGUES et G. VUILLARD, *Examineurs*).

Le mémoire complet est déposé au C. N. R. S. sous le n° A.O. 2462.

Au moins sept variétés d'alumine de transition sont connues : les principales sont les formes γ , δ , θ , χ et α (1).



2° **Les oxydes mixtes** $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$. — Nous considérons le seul cas des oxydes mixtes pour lesquels $n \geq 1$.

Suivant la valeur de n et de celle du rayon ionique $r_{M^{2+}}$, on peut grouper ces oxydes mixtes en familles plus ou moins importantes.

a) Les oxydes mixtes pour lesquels $n = 1$, c'est-à-dire les composés $\text{MO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ou MAl_2O_4 peuvent présenter trois types de structure :

— le type olivine : c'est le cas du chrysobéryl $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $r_{\text{Be}^{2+}} = 0,35 \text{ \AA}$;
 — le type spinelle : c'est le cas des oxydes mixtes

On peut relier entre elles les structures de ces aluminates de transition en considérant les deux processus de déshydratation suivants (2) (3) :

MAl_2O_4 : $M = \text{Mg, Ni, Cu, Co, Fe, Zn}$, $r_{M^{2+}} \geq 0,66 \text{ \AA}$;
 — le type tridymite dans le réseau duquel certains sites normalement libres sont occupés par des cations. La maille hexagonale peut être plus ou moins déformée : $M = \text{Ca, Sr, Pb, Ba}$, $r_{M^{2+}} \geq 0,99 \text{ \AA}$.

b) Les oxydes mixtes pour lesquels n est plus grand que 1 se rattachent aux groupes suivants :

— $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$ type $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$: $M = \text{Ca, Sr}$;
 — $6 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$ de type alumine β $11 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ ou plus exactement ferrite de baryum $6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$: $M = \text{Ca, Sr, Pb, Ba}$;
 — $13 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$ de type alumine δ : $M = \text{Mg}$.

Aspects thermodynamiques de la réduction d'un oxyde

La réaction générale de formation d'un oxyde



s'accompagne à température donnée d'une variation d'enthalpie libre standard ΔG_T^0 . De nombreux auteurs, le premier étant J. T. Ellingham (4) (5), ont rassemblé sur un même diagramme les courbes $\Delta G_T^0 = f(T)$ relatives à de nombreux oxydes. Un tel diagramme classe ces oxydes par ordre de stabilité ; il montre en particulier que les oxydes MO que nous avons choisis possèdent aux températures de nos expériences une stabilité moindre que celle de l'alumine : la réduction d'un oxyde mixte $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$ portera sur le cation M^{2+} .

Le diagramme d'Ellingham permet également de connaître à toute température la grandeur et le signe de la variation d'enthalpie libre standard d'une réaction du type $\text{M}_x\text{O}_2 + 2 \text{C} \rightleftharpoons x \text{M} + 2 \text{CO}$. On peut donc prévoir l'évolution d'une telle réaction et calculer en particulier la valeur de la pression d'oxyde de carbone à l'équilibre pour une température déterminée. La réduction de l'oxyde M_xO_2 par le carbone s'arrêtera

dès que la pression d'oxyde de carbone atteindra cette valeur. Pour que la réaction se poursuive à la même température, il faut éliminer l'oxyde de carbone formé, par exemple en l'entraînant par un gaz inerte ou en opérant sous pression réduite. De la même façon, les réactions de réduction de M_xO_2 par l'oxyde de carbone ou l'hydrogène à une certaine température sont limitées par la valeur des rapports des pressions $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$ ou $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$ à

l'équilibre. Pour obtenir une réduction plus importante de l'oxyde à cette température, il faudra éliminer les produits de la réduction, par exemple en utilisant le réducteur en courant gazeux continu.

Le diagramme d'Ellingham indique en outre quel est du carbone, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, le réducteur le plus puissant à une température donnée ; le carbone sera le plus efficace à température supérieure à 710°C . Cependant, la réduction est alors une réaction à l'état solide : afin d'obtenir une vitesse de réaction suffisante, nous n'avons utilisé le carbone comme réducteur qu'aux températures supérieures ou égales à 1150°C .

Réduction de l'oxyde mixte MgAl_2O_4

L'oxyde mixte MgAl_2O_4 naturel constitue le spinelle : il est de type normal. Préparé synthétiquement, il appartient à la classe des spinelles mixtes (6).

MgAl_2O_4 est susceptible de dissoudre des quantités importantes d'alumine à haute température (7). La valeur du paramètre de la maille cristalline décroît

de $a = 8,081 \text{ \AA}$ (spinelles stœchiométrique de composition $50 \text{ MgO} \cdot 50 \text{ Al}_2\text{O}_3$) à $a = 7,94 \text{ \AA}$ (oxyde mixte de composition $12 \text{ MgO} \cdot 88 \text{ Al}_2\text{O}_3$) (8). A. M. Lejus a montré qu'à la limite du domaine d'homogénéité de cette solution solide $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (phase γ de type alumine γ), il apparaît une phase quadratique de type alumine δ désignée par δ_{Mg} (3) (9) : les paramètres de la maille cristalline de cette phase ont pour valeurs :

$$\begin{aligned} a &= 7,956 \text{ \AA} & c &= 4,47 \\ c &= 11,745 \text{ \AA} & a &= 1,47 \end{aligned}$$

La phase δ_{Mg} est stable au voisinage de la fusion et correspond à la composition $13 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ (fig. 1).

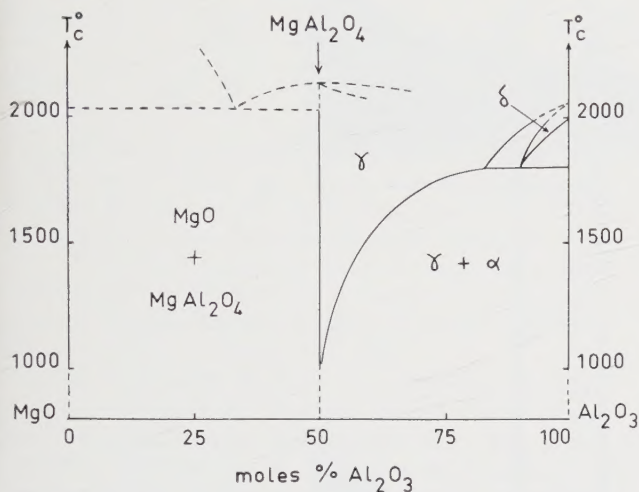


FIG. 1. — Diagramme de phases du système binaire $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Entre 900°C et 1200°C , le spinelle non stœchiométrique et la phase δ se décomposent en donnant naissance à une phase monoclinique métastable φ_{Mg} dont la structure peut être rattachée à celle du spinelle. Les axes du réseau cristallin de φ_{Mg} sont parallèles aux directions $[332] [110] [11\bar{6}]$ du réseau spinelle (10) (8).

Le système $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Réduction de l'oxyde mixte ZnAl_2O_4

A) LES PHASES DU SYSTÈME $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

1° Composition et structure. — Le diagramme de phases du système $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ est mal connu. Il comporte un seul composé défini, l'oxyde mixte ZnAl_2O_4 identique à la gahnite naturelle (12).

Nous préparons l'oxyde mixte ZnAl_2O_4 par réaction à l'état solide à 1000°C entre l'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$ et l'oxyde de zinc ZnO . La structure de l'oxyde mixte

Les paramètres de φ_{Mg} sont :

$$\begin{aligned} a &= 9,305 \text{ \AA} \\ b &= 5,631 \text{ \AA} \\ c &= 12,098 \text{ \AA} \\ \beta &= 100^\circ 47' \end{aligned}$$

La composition de cette phase est voisine de $6 \text{ MgO} \cdot 94 \text{ Al}_2\text{O}_3$.

La réduction de l'oxyde mixte MgAl_2O_4 par le carbone commence à 1400°C sous un vide de l'ordre de 10^{-5} torr.

a) Dans le domaine de températures compris entre 1400°C et 1800°C la réduction conduit successivement à l'une des phases ou l'un des mélanges suivants :

- phase γ (spinelles non stœchiométriques),
- phase γ limite (spinelles non stœchiométriques saturés en alumine à la température de la réduction) + $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$,
- $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$.

b) Entre 1800°C et 2000°C les phases rencontrées sont les suivantes :

- phase γ de composition comprise entre $50 \text{ MgO} \cdot 50 \text{ Al}_2\text{O}_3$ et $12 \text{ MgO} \cdot 88 \text{ Al}_2\text{O}_3$. Le spinelle non stœchiométrique obtenu est de plus en plus riche en alumine à mesure que la durée de réduction augmente
- phase δ ,
- $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$.

Si l'on poursuit alors le traitement en présence d'un excès de carbone, on voit apparaître l'oxycarbure $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$.

La succession des phases rencontrées au cours de la réduction de l'oxyde mixte MgAl_2O_4 au-dessus de 1400°C est identique à la succession des phases rencontrées dans le diagramme d'équilibre du système $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (11).

Le spinelle MgAl_2O_4 ne peut être réduit par l'oxyde de carbone et l'hydrogène. Ce résultat s'explique aisément car l'enthalpie libre de formation de l'oxyde MgO est à toutes températures beaucoup plus fortement négative que celles des oxydes CO_2 et H_2O .

ZnAl_2O_4 est de type spinelle normal ; le paramètre de la maille cubique est $a = 8,088 \text{ \AA}$ (13).

Par chauffage à l'air à des températures supérieures à 1200°C , on observe une sublimation de l'oxyde de zinc que nous avons évaluée par mesure de la perte de poids de l'échantillon. Cette volatilisation est relativement lente. A 1600°C , quatre heures de chauffage sont nécessaires pour obtenir un composé contenant 53 moles d'alumine-47 moles d'oxyde de zinc. Simulta-

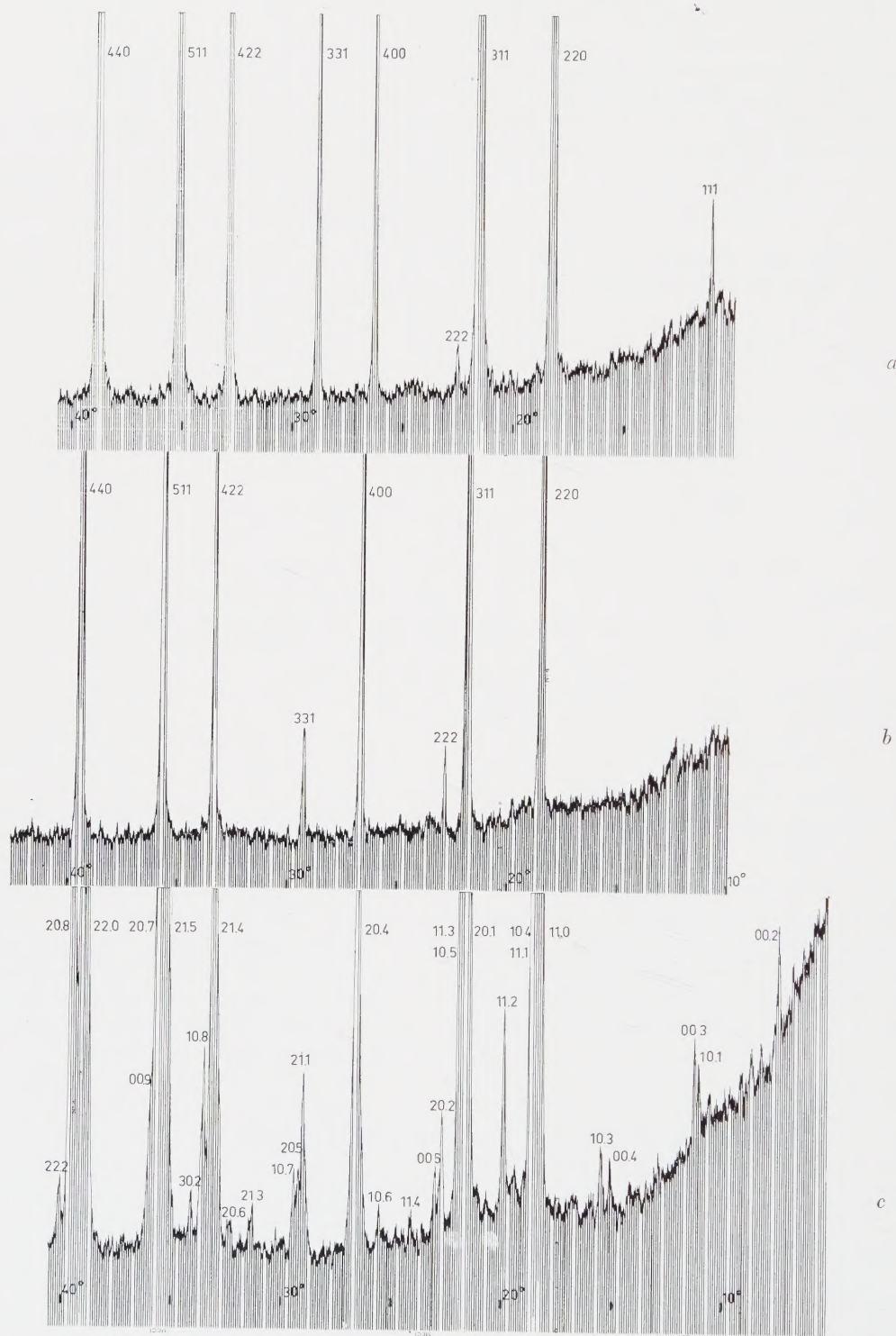


FIG. 2. — Diagrammes de Debye-Scherrer (rayonnement monochromatique $\lambda\text{K}\alpha\text{Co}$) : a) de l'oxyde mixte ZnAl_2O_4 ; b) d'une phase γ de formule $11 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ ZnO}$; c) de la phase $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$.

nément, on observe une évolution continue du diagramme de Debye-Scherrer de l'oxyde mixte qui se traduit :

a) par un déplacement des raies indiquant une diminution du paramètre cristallin,

b) par une variation de l'intensité relative des différentes interférences [notamment une inversion des intensités des raies (400) et (331) et une diminution de l'intensité de la raie (220)] indiquant l'élimination du zinc des sites tétraédriques (fig. 2 a et b).

A chaque température, l'élimination du zinc se poursuit jusqu'à la composition limite du domaine d'homogénéité de la phase : l'alumine α apparaît ensuite.

Températures	1000°C	1200°C	1400°C	1500°C	1600°C
a (Å)	8,088	8,084	8,077	8,060	8,004
Composition en moles	ZnO 50 Al ₂ O ₃ 50	49,3 50,7	47,4 52,6	43,4 56,6	32 68

Aux températures supérieures à 1 600°C, l'élimination du zinc ne s'effectue pas d'une manière homogène. L'alumine α apparaît très rapidement. Après un chauffage au four à image au voisinage de la température de fusion, on obtient un spinelle non stœchiométrique dont le paramètre est 7,94 Å ce qui correspond à une composition de 11 moles d'oxyde de zinc, 89 moles d'alumine, composition limite atteinte à 1 900°C.

Comme le spinelle MgAl₂O₄, l'oxyde mixte ZnAl₂O₄ est donc susceptible de dissoudre d'importantes quantités d'alumine à haute température (14). Mais il est impossible dans ce cas de préparer directement ces solutions solides (phases γ) par traitement thermique des mélanges d'alumine α et d'oxyde mixte stœchiométrique. En effet, la sublimation de l'oxyde de zinc s'effectue plus rapidement que la mise en solution de l'alumine.

Les phases spinelles non stœchiométriques se décomposent à température moyenne (entre 850°C et 1 200°C) en donnant naissance à l'oxyde mixte sensiblement stœchiométrique et à l'alumine α . Mais au cours de cette décomposition, il se forme transitoirement des phases métastables différentes suivant la composition de l'oxyde mixte initial. Deux phases ont été identifiées.

a) La première a pour formule 11 Al₂O₃.4 ZnO ou Zn₄Al₂₂O₃₇ (dans une publication précédente (14), nous avons désigné cette phase par la notation φ_1). Elle peut être obtenue pure par chauffage entre 850°C et 950°C d'une phase spinelle de même composition : 26,7 ZnO.73,3 Al₂O₃.

Le diagramme de Debye-Scherrer de la phase Zn₄Al₂₂O₃₇ se déduit de celui du spinelle d'une part par dédoublement d'un certain nombre de raies, d'autre part, par l'apparition d'interférences supplémentaires (fig. 2 b et c). Il peut être interprété en admettant l'existence d'une maille hexagonale de paramètres $a = 5,679$ Å, $c = 13,71$ Å. Les dimensions de cette

maille sont tout à fait comparables à celles de la maille hexagonale de l'alumine χ ($a = 5,56$ Å, $c = 13,44$ Å). On peut également les comparer aux dimensions de la maille cubique de la phase spinelle de composition 11 Al₂O₃.4 ZnO :

$$a = 7,98 \text{ Å} \quad a \frac{\sqrt{2}}{2} = 5,64 \text{ Å} \quad a \sqrt{3} = 13,82 \text{ Å}$$

Le chauffage du composé Zn₄Al₂₂O₃₇ à des températures comprises entre 950°C et 1 150°C entraîne sa décomposition : sur le diagramme de Debye-Scherrer du produit obtenu, on note la présence d'un certain nombre de raies nouvelles à côté d'interférences pouvant s'interpréter à l'aide d'une maille spinelle de paramètre 7,984 Å. Nous n'avons pas pu déterminer si l'ensemble des raies du diagramme appartenait à une même phase ou à deux phases différentes (dans une publication antérieure (14), nous avons appelé φ_2 le produit de la décomposition de Zn₄Al₂₂O₃₇).

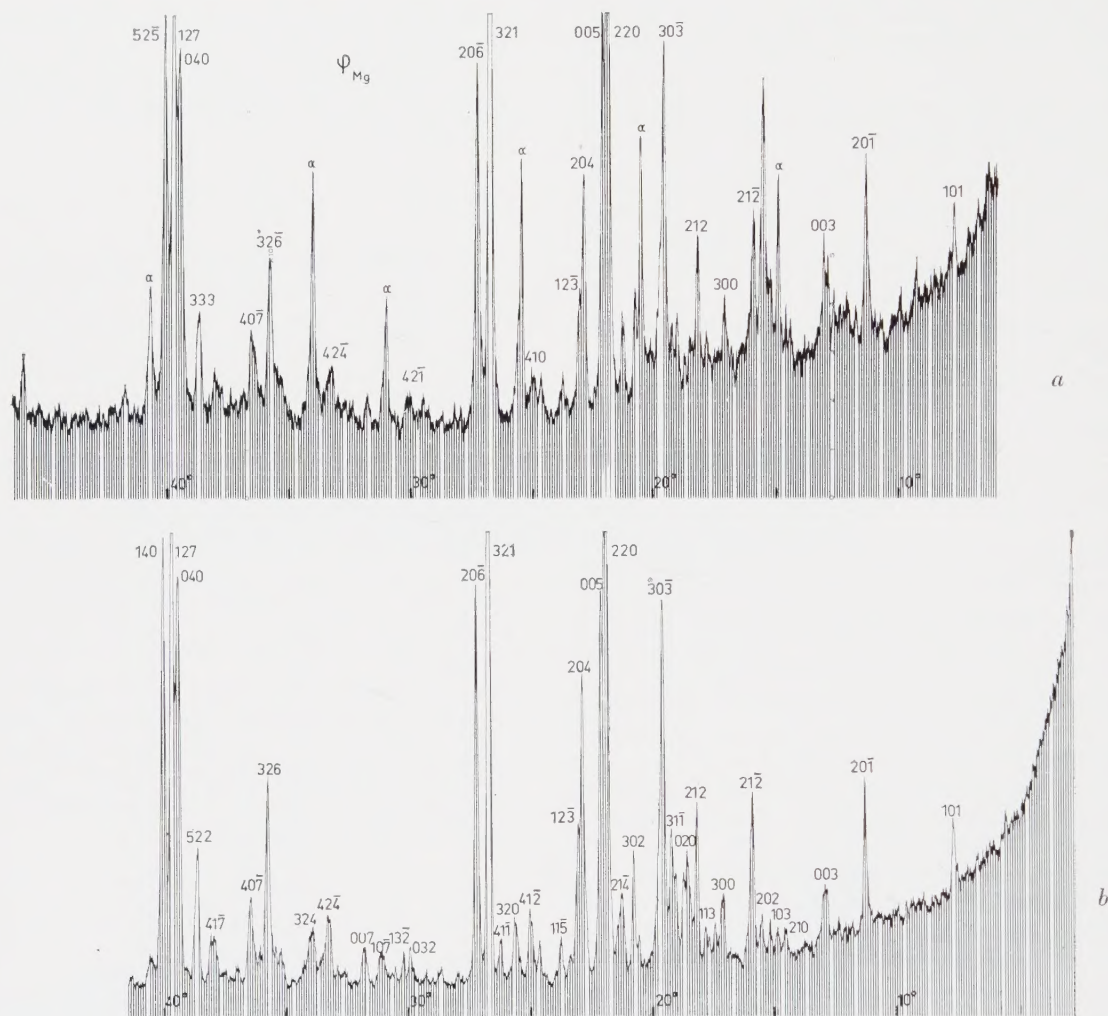
b) La deuxième phase apparaît lors de la décomposition de phases spinelles très riches en alumine ($\frac{\text{moles Al}_2\text{O}_3}{\text{moles ZnO}} > 3$) entre 850°C et 1 200°C : elle est alors mélangée à Zn₄Al₂₂O₃₇ ou au spinelle saturé en alumine à la température considérée. Le diagramme de Debye-Scherrer de cette phase est identique à celui de φ_{Mg} : nous la désignons par la notation φ_{Zn} (ancienne notation φ_3) (14) (fig. 3). Les paramètres de la maille cristalline monoclinique sont :

$$\begin{aligned} a &= 9,30 \text{ Å} \\ b &= 5,63 \text{ Å} \\ c &= 12,10 \text{ Å} \\ \beta &= 100^\circ 49' \end{aligned}$$

Nous décrirons plus loin une autre méthode de préparation qui nous a permis d'une part, d'obtenir cette phase pure et de déterminer sa composition (6 ZnO.94 Al₂O₃) et d'autre part de préparer une nouvelle phase du système ZnO — Al₂O₃.

2° Stabilité des phases γ . — Par traitement thermique à des températures supérieures à 950°C, les spinelles non stœchiométriques se décomposent en spinelle saturé en alumine à la température considérée et en alumine α . La vitesse de cette décomposition dépend de la température et de la composition ; sa variation en fonction de la composition n'est pas régulière. Cette vitesse est très différente de part et d'autre de la composition, 25 ZnO.75 Al₂O₃. On peut ainsi ranger en deux catégories les spinelles non stœchiométriques :

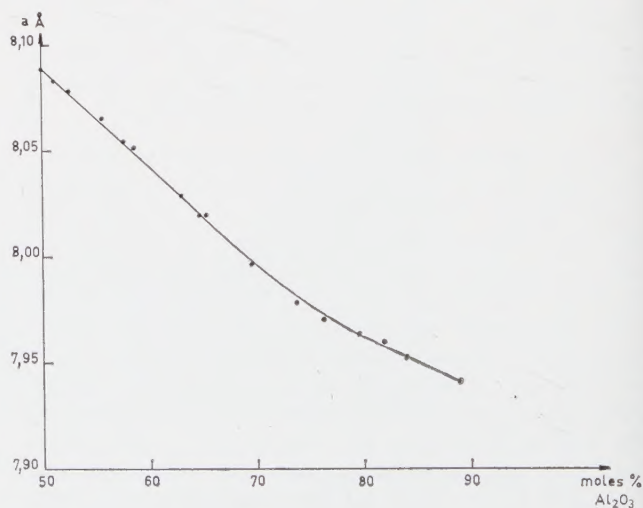
a) spinelles γ de composition comprise entre 50 ZnO.50 Al₂O₃ et 25 ZnO.75 Al₂O₃ ($a \geq 7,97_3$ Å). Ces phases se décomposent très lentement : ainsi un chauffage de plusieurs jours à 1 200°C est nécessaire pour les transformer totalement ;

FIG. 3. — Diagrammes de Debye-Scherrer des phases : a) φ_{Mg} ; b) φ_{Zn} .

b) spinelles γ plus riches en alumine ($a < 7,97_3 \text{ \AA}$). Ces spinelles se détruisent très rapidement, quelques heures à $1\,200^\circ \text{C}$, en alumine α (avec dans certains cas formation transitoire de φ_{Zn}) et phase γ de paramètre $a = 7,97_3 \text{ \AA}$. Cette dernière phase se décompose ensuite beaucoup plus lentement.

La différence entre ces deux sortes de spinelles γ se retrouve dans l'étude de la courbe donnant la variation du paramètre cristallin de ces phases en fonction de leur composition : cette courbe coïncide très sensiblement avec deux demi-droites dont le point d'intersection a pour coordonnées :

$$a = 7,97_3 \text{ \AA} \\ \text{composition } 25 \text{ ZnO} \cdot 75 \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ (fig. 4).}$$

FIG. 4. — Variation en fonction de la composition du paramètre cristallin de la phase spinelle du système $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

La formation de la solution solide γ résulte du remplacement d'ions Zn^{2+} par des ions Al^{3+} avec formation de lacunes dans le réseau des cations suivant :



On peut supposer que les lacunes sont situées dans les sites octaédriques comme dans tous les cas connus de spinelles lacunaires. Les sites tétraédriques sont progressivement occupés par des ions Al^{3+} au fur et à mesure de l'élimination des ions Zn^{2+} . L'observation des variations d'intensité des différentes raies des diagrammes de Debye-Scherrer de phases γ de compositions différentes indique l'évolution de la structure vers celle d'un spinelle mixte. Simultanément, la stabilité de la structure diminue.

Nous n'avons pas actuellement une interprétation suffisamment sûre de la décroissance très nette de la stabilité se produisant au voisinage de la composition : $25 ZnO \cdot 75 Al_2O_3$ c'est-à-dire



On peut envisager :

— soit l'impossibilité d'admission d'un nombre supérieur de lacunes dans les sites octaédriques et leur apparition dans les sites tétraédriques,

— soit l'impossibilité d'admission d'un nombre supérieur d'ions Al^{3+} dans les sites tétraédriques.

B) RÉDUCTION DE L'OXYDE MIXTE $ZnAl_2O_4$

Nous avons effectué la réduction de l'oxyde mixte $ZnAl_2O_4$ à des températures comprises entre $850^\circ C$ et $1400^\circ C$ (15).

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° A des températures supérieures à $1400^\circ C$, la réduction de l'oxyde mixte $ZnAl_2O_4$ conduit très rapidement à l'alumine α .

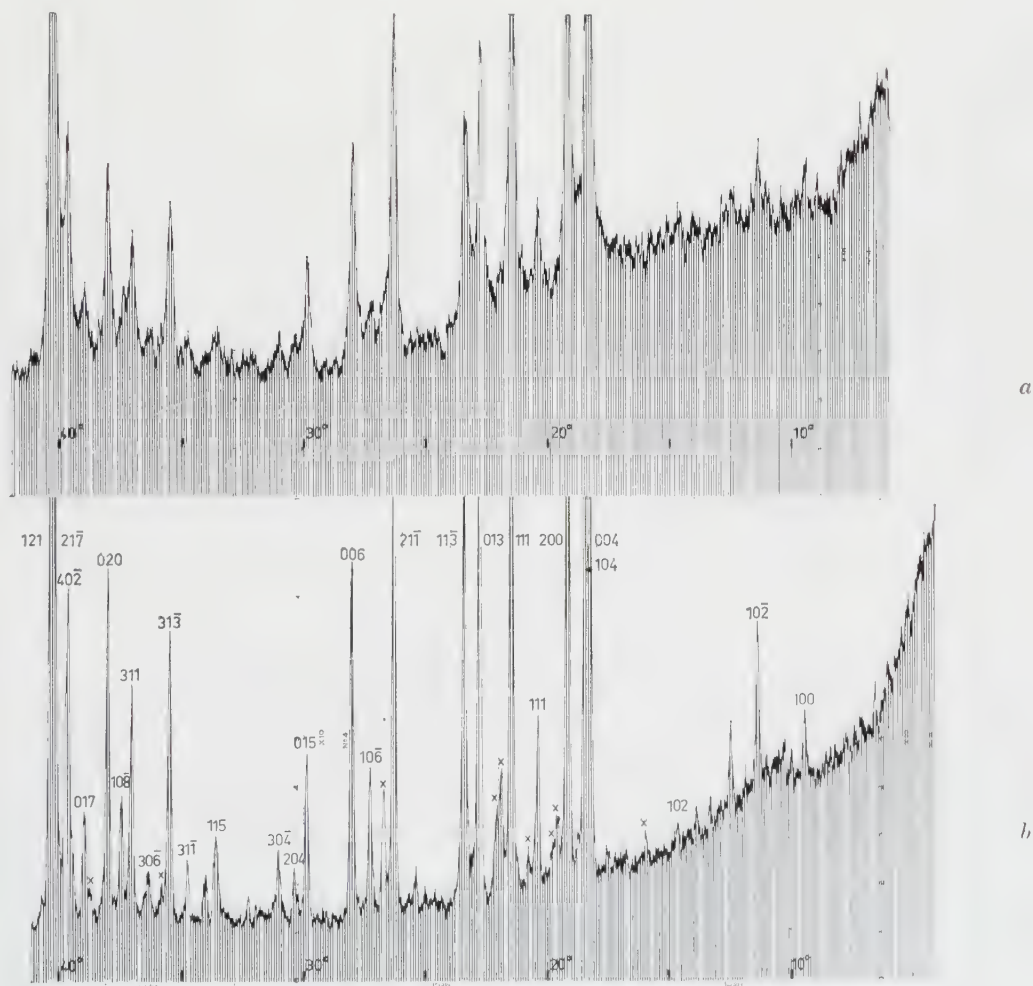


FIG. 5. — Diagrammes de Debye-Scherrer : a) de l'alumine θ ; b) de θ_{Zn} .

2° Lorsque la température est comprise entre 950° C et 1 400° C, on observe successivement la formation de deux phases métastables apparaissant avant l'alumine α .

La première est identique à la phase φ_{Zn} obtenue lors de la décomposition de phases spinelles très riches en alumine. Nous avons obtenu la phase φ_{Zn} pure et avons pu déterminer sa composition par mesure de perte de poids.

La deuxième est très riche en alumine

$$\left(\frac{\text{moles Al}_2\text{O}_3}{\text{moles ZnO}} > 99 \right)$$

Le diagramme de Debye-Scherrer de cette phase est tout à fait analogue à celui de l'alumine θ (fig. 5). Nous la désignons par la notation θ_{Zn} (notation précédente φ_4) (15). Toutes les interférences peuvent être interprétées en admettant l'existence d'une maille monoclinique de paramètres :

Phase θ_{Zn}	$\text{Al}_2\text{O}_3\theta$ (16)
$a = 5,62 \text{ \AA}$	$a = 11,24 \text{ \AA} = 2 \times 5,62$
$b = 2,91 \text{ \AA}$	$b = 5,72 \text{ \AA} = 2 \times 2,86$
$c = 11,78 \text{ \AA}$	$c = 11,74 \text{ \AA}$
$\beta = 104^\circ 09'$	$\beta = 103^\circ 20'$

3° Lorsque la température est comprise entre 850° C et 950° C, l'apparition de la phase φ_{Zn} est précédée de la formation du composé $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$.

Dans ce domaine de températures, la phase φ_{Zn} représente le terme ultime de la réduction.

En résumé, nous avons préparé par décomposition d'oxydes mixtes non stœchiométriques ou par réduction au-dessus de 850° C du spinelle ZnAl_2O_4 , trois phases métastables du système $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Il est remarquable de constater que la structure de ces phases se rattache à celles des aluminés de transition.

Le tableau suivant rappelle leurs caractères principaux.

Phase	Ancienne notation	Préparation	Composition moles Al_2O_3 / moles ZnO	Structure
$\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$	φ_1	Décomposition des phases γ entre 850° C et 950° C ou Réduction de ZnAl_2O_4 entre 850° C et 950° C	$\frac{73,3}{26,7}$	Hexagonale
	φ_2	(Entre 950° C et 1 150° C cette phase se décompose en un produit non identifié)		
φ_{Zn}	φ_3	Décomposition des phases γ entre 850° C et 1 200° C ou Réduction de ZnAl_2O_4 entre 850° C et 1 400° C	$\frac{94}{6}$	Monoclinique type φ_{Mg}
θ_{Zn}	φ_4	Réduction de ZnAl_2O_4 entre 950° C et 1 400° C	$> \frac{99}{1}$	Monoclinique, type alumine θ

ANNEXE. — Mise en évidence dans le système binaire $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ de nouvelles phases plus riches en oxyde de zinc que l'oxyde mixte ZnAl_2O_4 .

Nous avons mis en évidence de nouvelles phases plus riches en oxyde de zinc que le spinelle dans le système binaire $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Ces phases n'existent qu'à des températures supérieures à 1 580° C : elles présentent une stabilité remarquable. Leur structure ne se rattache pas à celle du spinelle.

Leur étude fait actuellement l'objet d'un travail au Laboratoire.

Les systèmes $\text{CdO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{HgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Réduction et attaque chimique de l'oxyde mixte CdAl_2O_4

Les diagrammes de phases des systèmes $\text{CdO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{HgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ n'étaient pas connus. Nous les avons étudiés et nous avons pu montrer l'existence de quatre composés nouveaux : trois dans le système $\text{CdO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ et un dans le système $\text{HgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (17).

Le système $\text{CdO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. — 1° Dans ce système, le composé le plus riche en oxyde de cadmium a pour formule CdAl_2O_4 ou $\text{CdO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. La meilleure méthode de préparation consiste à chauffer un mélange équimoléculaire d'oxyde de cadmium et d'alumine γ . L'oxyde

mixte CdAl_2O_4 commence à se former dès 800° C ; il peut également être obtenu à partir d'oxyde de cadmium et d'alumine α mais la réaction se produit à plus haute température.

Nous avons établi la structure de CdAl_2O_4 : elle est rhomboédrique de type phénacite Be_2SiO_4 . Le diagramme de Debye-Scherrer de cet oxyde mixte est tout à fait analogue à celui d'un composé de type phénacite : la willémitte Zn_2SiO_4 (fig. 6).

Les paramètres des mailles cristallines sont les suivants :

Be_2SiO_4 (18)	Zn_2SiO_4 (18)	CdAl_2O_4
$l = 7,68 \text{ \AA}$	$l = 8,63 \text{ \AA}$	$l = 8,80_1 \text{ \AA}$
$\alpha = 108^\circ 01'$	$\alpha = 107^\circ 45'$	$\alpha = 107^\circ 39'$

Nous n'avons jamais observé le composé CdAl_2O_4 de type spinelle signalé par certains auteurs (19).

Le domaine d'existence de CdAl_2O_4 s'étend jusqu'à la fusion.

2° Par chauffage prolongé à des températures de

l'ordre de 950°C - 1000°C de l'oxyde mixte CdAl_2O_4 , on obtient un deuxième composé plus riche en alumine. Celui-ci peut également être préparé en chauffant entre 800°C et 850°C des mélanges en proportions convenables d'oxyde de cadmium et d'alumine γ . Son obtention à l'état rigoureusement pur est très difficile. Cependant les mesures de la perte de poids ainsi que l'analogie des diagrammes de Debye-Scherrer de ce composé et de l'aluminate de calcium $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ nous ont permis de lui attribuer la formule $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO}$; il cristallise dans le système monoclinique (fig. 7).

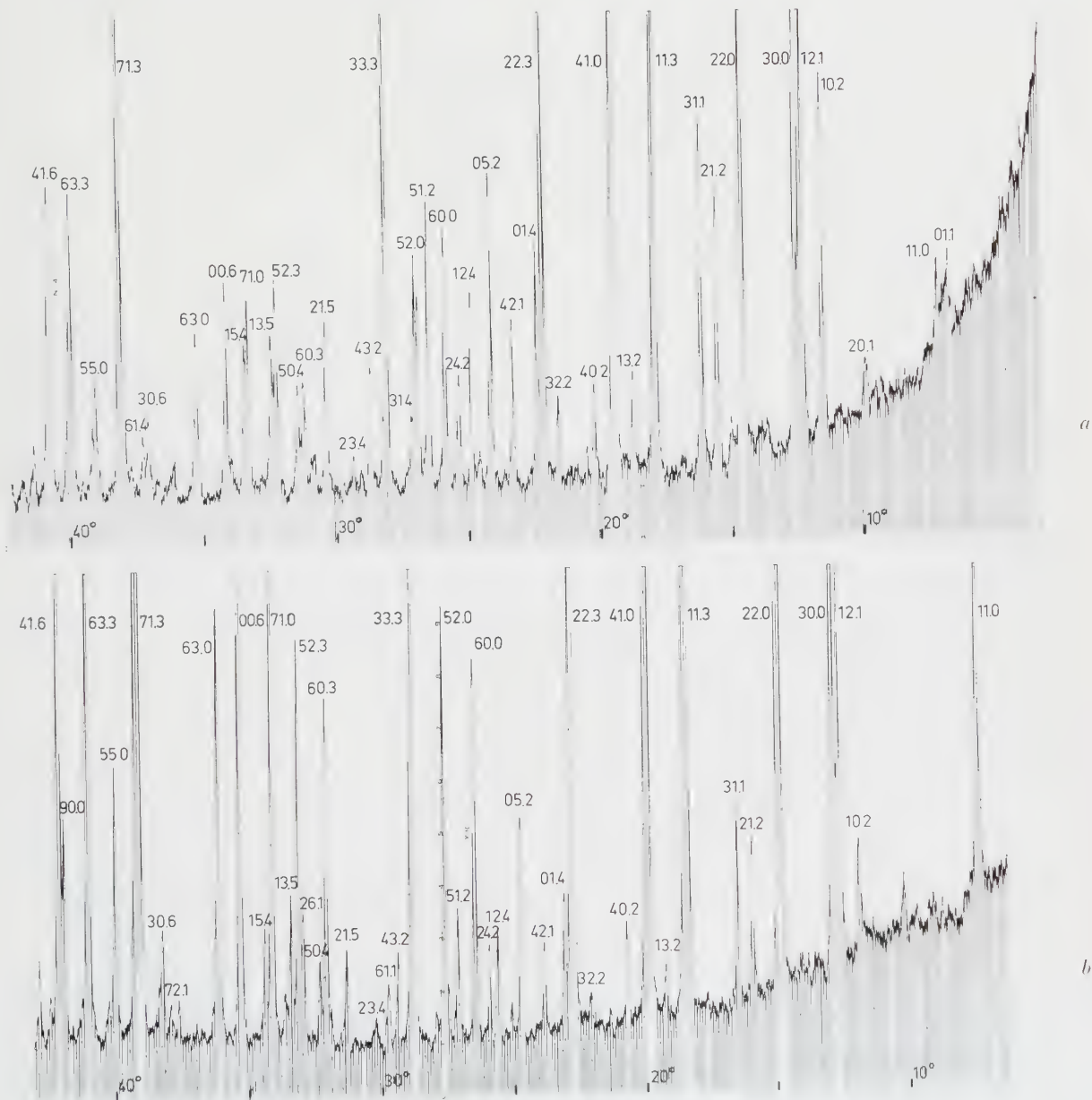


FIG. 6. — Diagrammes de Debye-Scherrer : a) de l'oxyde mixte CdAl_2O_4 ; b) de la willémite Zn_2SiO_4 .

Les paramètres des mailles cristallines sont les suivants :

CdAl_4O_7	CaAl_4O_7 (20)
$a = 12,68 \text{ \AA}$	$a = 12,89 \text{ \AA}$
$b = 8,86 \text{ \AA}$	$b = 8,88 \text{ \AA}$
$c = 5,40 \text{ \AA}$	$c = 5,45 \text{ \AA}$
$\beta = 105^\circ 59'$	$\beta = 107^\circ 03'$

L'oxyde mixte CdAl_4O_7 est stable au-dessous de 1180°C . A température supérieure, il se décompose en donnant naissance à de l'alumine α et à l'oxyde mixte CdAl_2O_4 .

³⁰ Par chauffage à des températures comprises entre 1000°C et 1150°C , le composé CdAl_4O_7 s'appauvrit en oxyde CdO et donne naissance à une troisième phase beaucoup plus riche en alumine. On peut l'obtenir directement en petite quantité à partir de l'oxyde de cadmium et de l'alumine α à la température de 1150°C . Cette phase est de type alumine β : les paramètres de la maille hexagonale élémentaire sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 5,63 \text{ \AA} \\ c &= 22,58 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Nous avons toujours obtenu cette phase en présence d'un gros excès d'alumine α : nous n'avons pas pu déter-

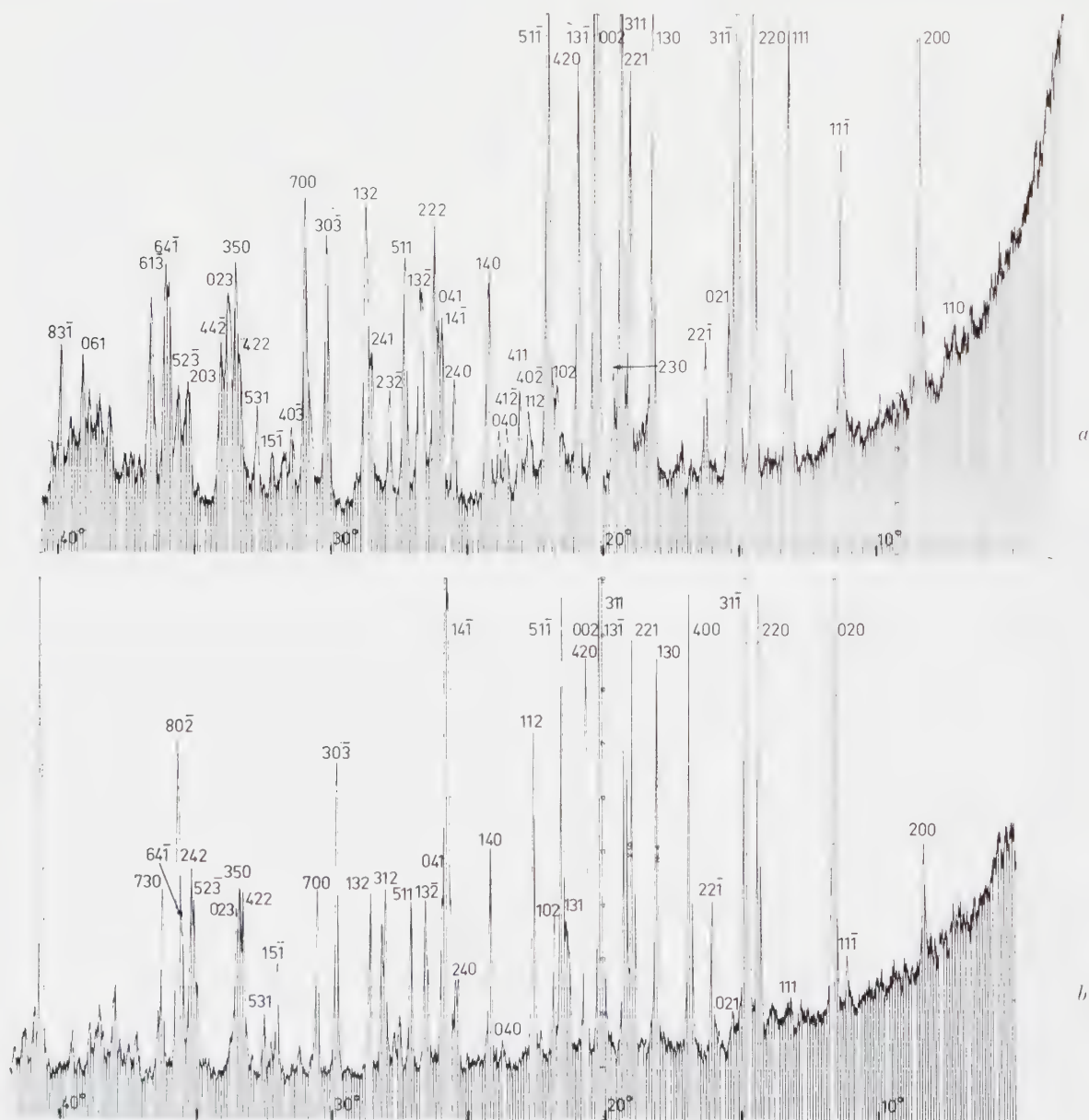


FIG. 7. — Diagrammes de Debye-Scherrer : a) de l'oxyde mixte CdAl_4O_7 ; b) de l'oxyde mixte CaAl_4O_7 .

miner sa composition exacte. Cependant, par analogie avec les phases de type alumine β rencontrées dans d'autres systèmes tels $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{PbO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, etc., nous pensons pouvoir lui attribuer la formule $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO}$. Le domaine d'existence de $\text{CdAl}_{12}\text{O}_{19}$ s'étend jusqu'à la fusion.

En résumé, nous avons mis en évidence trois composés nouveaux du système binaire $\text{CdO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. La figure 8 indique la position de chacune de ces phases.

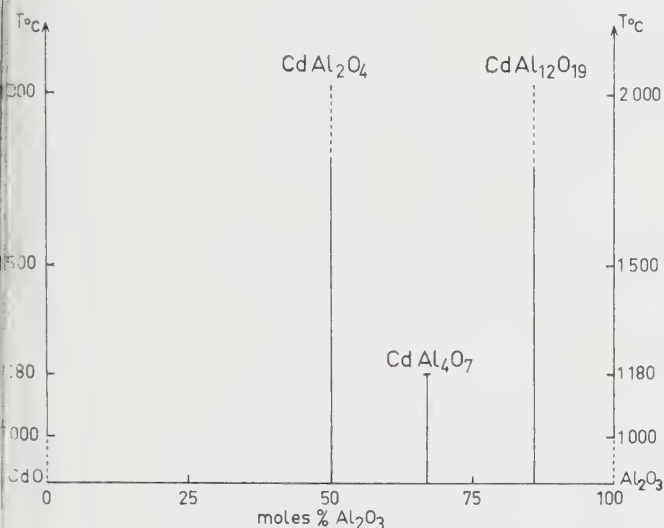


FIG. 8. — Position des trois oxydes mixtes CdAl_2O_4 , CdAl_4O_7 , $\text{CdAl}_{12}\text{O}_{19}$ dans le système $\text{CdO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Le système $\text{HgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. — Dans le système $\text{HgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, nous avons mis en évidence un composé nouveau par fusion instantanée au four à image en atmosphère d'argon de mélanges d'alumine α et d'oxyde HgO . Ce composé est de type alumine β : les paramètres de la maille hexagonale élémentaire sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 5,58 \text{ \AA} \\ c &= 22,68 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Nous avons également toujours obtenu cet oxyde mixte en présence d'un fort excès d'alumine α : nous admettons pour ce composé la formule $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{HgO}$.

Cette phase une fois formée est relativement stable : c'est seulement après un chauffage de plusieurs jours

à $1\,000^\circ\text{C}$ qu'il est possible d'observer sa décomposition en alumine α et oxyde HgO qui se volatilise.

La grande stabilité des phases de ce type a déjà été observée dans l'étude d'un autre système à base d'alumine et d'oxyde volatil : le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (21) (22).

Réduction de l'oxyde mixte CdAl_2O_4 . — Nous avons effectué la réduction de l'oxyde mixte CdAl_2O_4 aux températures de 850°C , 900°C et $1\,150^\circ\text{C}$ (23). Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Lorsque la température est de 850°C ou 900°C , les phases rencontrées successivement sont les suivantes : CdAl_2O_4 , CdAl_4O_7 et enfin une phase très mal cristallisée dont le diagramme de Debye-Scherrer est analogue à celui d'une phase de type alumine γ .

2° Lorsque la température est de $1\,150^\circ\text{C}$, les phases rencontrées avant la formation de l'alumine α sont les suivantes : CdAl_2O_4 , CdAl_4O_7 .

Au cours de ces réductions, nous n'avons jamais observé la formation de l'oxyde mixte $\text{CdAl}_{12}\text{O}_{19}$.

Réactivité chimique de l'oxyde mixte CdAl_2O_4 . — Nous avons effectué l'attaque chimique de l'oxyde mixte CdAl_2O_4 par l'acide chlorhydrique concentré à froid dans le but de l'appauvrir en oxyde de cadmium. L'obtention de l'oxyde mixte à l'état pur étant très difficile, nous avons le plus souvent opéré sur un mélange d'oxyde de cadmium CdO et d'oxyde mixte CdAl_2O_4 . Alors que CdO se dissout immédiatement dans HCl , CdAl_2O_4 n'est attaqué que très lentement. Cette inégale solubilité permet l'obtention à l'état pur de CdAl_2O_4 lorsqu'il est mélangé à CdO .

L'examen aux rayons X du produit obtenu après une longue attaque de CdAl_2O_4 par HCl concentré, à froid (plusieurs heures) révèle la présence à côté de cet oxyde mixte des deux autres composés CdAl_4O_7 et $\text{CdAl}_{12}\text{O}_{19}$ ainsi que d'une petite quantité d' $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$. L'attaque chimique d'un oxyde mixte alumine-oxyde de cadmium permet donc d'obtenir par élimination du cadmium un autre oxyde mixte plus riche en alumine. Elle constitue une opération analogue à un chauffage à température supérieure à $1\,000^\circ\text{C}$.

Il est remarquable de constater que les trois opérations : traitement thermique-réduction-attaque chimique, conduisent par élimination de cadmium à des résultats comparables.

Le système $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Réduction de l'oxyde mixte NiAl_2O_4

Le système $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. — Le diagramme de phases du système binaire $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ n'a pas été étudié de façon complète; nous rappellerons brièvement les résultats déjà obtenus (3) (24) (25).

Le système comporte un seul composé défini : l'oxyde mixte NiAl_2O_4 de type spinelle partiellement inverse. NiAl_2O_4 est stable jusqu'à la fusion : il est susceptible

de dissoudre des quantités importantes d'alumine à haute température. A. M. Lejus a montré que la valeur du paramètre de la maille cristalline décroît de $a = 8,043 \text{ \AA}$ (oxyde mixte stœchiométrique de composition $50\text{ NiO} \cdot 50\text{ Al}_2\text{O}_3$) à $a = 7,956 \text{ \AA}$ (oxyde mixte de composition $20\text{ NiO} \cdot 80\text{ Al}_2\text{O}_3$). Elle a de plus signalé des anomalies dans le diagramme de Debye-Scherrer de

certaines échantillons. Cette remarque nous a conduit à reprendre l'étude du système $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Le domaine d'homogénéité de la phase spinelle phase γ s'étend jusqu'à une composition voisine de $16 \text{ NiO} \cdot 84 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ($a = 7,94_3 \text{ \AA}$).

Nous avons mis en évidence trois phases nouvelles résultant de la décomposition à différentes températures de phases γ . Ces phases sont métastables.

a) La première a une composition voisine de $25 \text{ NiO} \cdot 75 \text{ Al}_2\text{O}_3$. On peut lui attribuer la formule $\text{NiAl}_6\text{O}_{10}$ ou $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$. Son domaine d'existence s'étend de la température ordinaire jusqu'aux environs de 1850°C . Nous l'obtenons pure par transformation d'un spinelle γ de même composition à des températures inférieures à 1850°C . Le diagramme de rayons X de cette phase semble indiquer que sa structure dérive de celle d'un spinelle (fig. 9).

b) La deuxième phase n'est stable qu'au voisinage immédiat de la température de fusion, elle est non stœchiométrique, sa composition varie entre les valeurs $21 \text{ NiO} \cdot 79 \text{ Al}_2\text{O}_3$ et $9 \text{ NiO} \cdot 91 \text{ Al}_2\text{O}_3$ à cette température (23).

Les diagrammes de rayons X de cette phase indiquent que sa structure dérive de celle d'un spinelle et évolue d'une manière continue lorsque la teneur en alumine varie. Lorsque celle-ci croît de la valeur $21 \text{ NiO} \cdot 79 \text{ Al}_2\text{O}_3$ à la valeur $16,5 \text{ NiO} \cdot 83,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$, on note une première variation continue de l'intensité et de la position des raies du diagramme de rayons X : cette variation se traduit notamment par le fait que les interférences correspondant à la raie (400) de la structure γ , qui constituent un doublet dans la phase la moins riche en

alumine, évoluent jusqu'à former un triplet dans la phase de composition $16,5 \text{ NiO} \cdot 83,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$. D'autre part, lorsque la teneur en alumine croît de $16,5 \text{ NiO} \cdot 83,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$ à $9 \text{ NiO} \cdot 91 \text{ Al}_2\text{O}_3$, une autre transformation continue de la structure se produit : le triplet correspondant à la raie (400) varie jusqu'à ne plus former qu'un doublet dans la phase la plus riche en alumine.

Cette double évolution structurale de part et d'autre de la valeur $16,5 \text{ NiO} \cdot 83,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$ nous a conduit à attribuer à cette nouvelle phase la formule $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$ ou $5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ (fig. 10 a) [Une phase présentant un diagramme de Debye-Scherrer analogue à celui de $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$ a été mise en évidence par D. Michel et M. Perez y Jorba dans le système binaire $\text{AlN} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Elle possède une composition voisine de $\text{Al}_{11}\text{O}_{15}\text{N}$ ou $5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlN}$ (23)]. Nous désignerons par la notation Y l'ensemble des phases situées dans ce domaine de composition. On remarque également que l'aspect des diagrammes de Debye-Scherrer obtenus pour des concentrations croissantes en alumine à partir de la valeur $16,5 \text{ NiO} \cdot 83,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$ présente des analogies de plus en plus étroites avec celui de l'alumine δ : cependant, il est impossible d'interpréter toutes les interférences du diagramme de la phase Y la plus riche en alumine à l'aide d'une maille quadratique analogue à celle de l'alumine δ . Il est probable que la phase δ_{Ni} existe à plus haute température et possède une teneur plus forte en alumine, mais nos conditions de trempe ne sont pas suffisamment efficaces pour l'obtenir à l'état pur (fig. 10 b).

Dans nos échantillons très riches en alumine, l'examen aux rayons X indique la présence en quantité plus ou moins importante d'alumine α à côté de la phase Y renfermant 91 moles d'alumine.

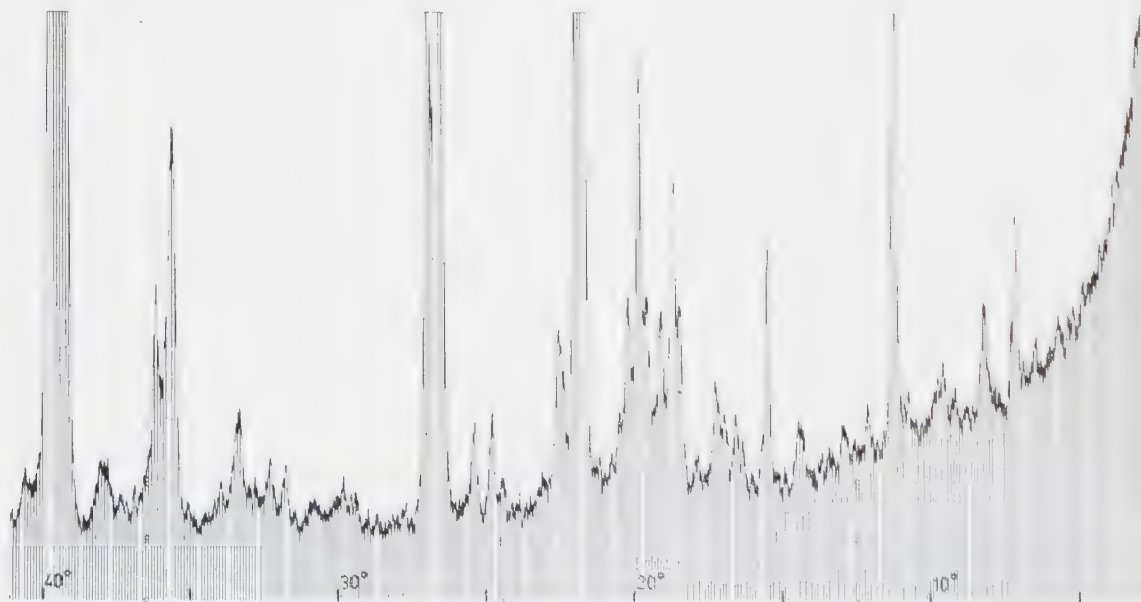


FIG. 9. — Diagramme de Debye-Scherrer de l'oxyde mixte $\text{NiAl}_6\text{O}_{10}$.

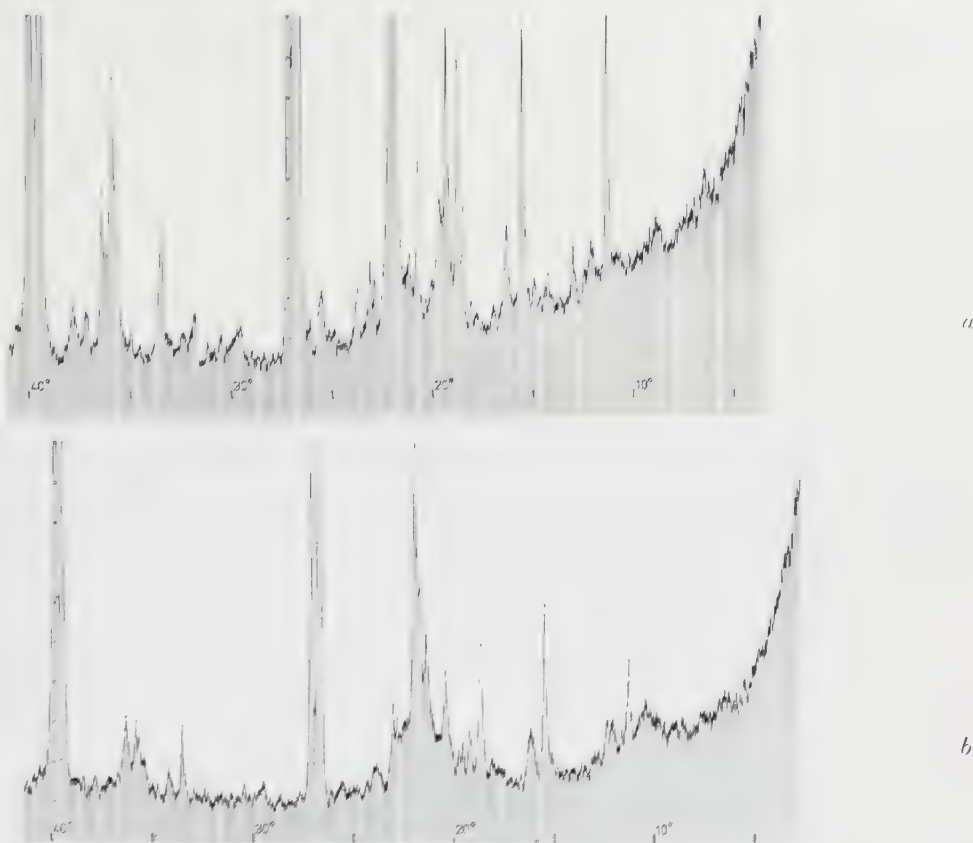


FIG. 10. — Diagrammes de Debye-Scherrer : a) de l'oxyde mixte $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{18}$; b) de la phase Y de composition $10 \text{ NiO} \cdot 90 \text{ Al}_2\text{O}_3$.

Nous n'avons pas pu déterminer la structure du composé $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{18}$: il serait intéressant d'y parvenir car cette phase constitue une étape d'une transformation structurale conduisant d'une phase spinelle à une phase alumine δ . L'ensemble des phases Y n'existe que dans un domaine de température restreint au voisinage immédiat de la température de fusion. A température plus basse, elles se décomposent en donnant naissance à des phases différentes suivant la teneur en alumine. On note leur présence dans les échantillons fondus pour lesquels la trempe a été insuffisante.

c) La troisième phase a une composition voisine de $\text{Ni}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{29}$ ou $9 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ NiO}$. Son domaine d'existence s'étend de la température ordinaire jusqu'à la température où commence le domaine d'existence des phases Y. Nous l'obtenons pure par décomposition à température inférieure d'une phase Y de même composition.

La structure de cet oxyde mixte dérive simplement de celle d'une phase γ (fig. 11). Nous l'avons interprétée à l'aide d'une maille monoclinique formée par l'empilement de deux mailles cubiques légèrement déformées. Les paramètres de la maille cristalline sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 7,977 \text{ \AA} & b &= 15,90 \text{ \AA} \\ c &= 7,871 \text{ \AA} & \beta &= 91^\circ 4' 52'' \end{aligned}$$

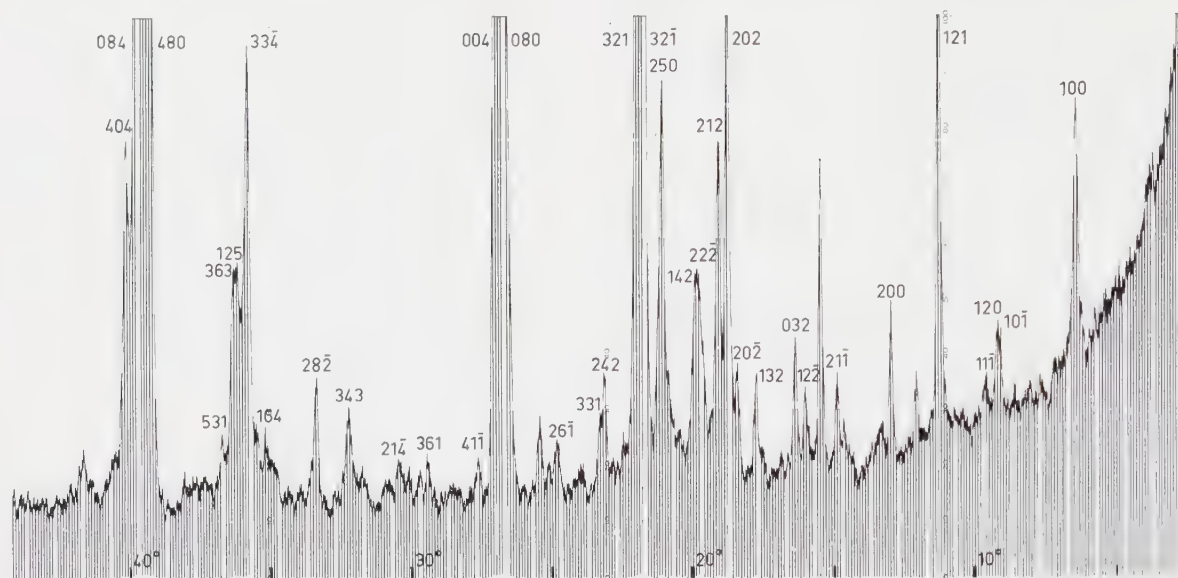
d) Nous avons également rencontré au cours de notre étude une phase déjà mise en évidence par A. M. Lejus. Cette phase a une composition voisine de $8 \text{ NiO} \cdot 92 \text{ Al}_2\text{O}_3$. Elle présente un diagramme de Debye-Scherrer identique à ceux des phases φ_{Mg} et φ_{Zn} . φ_{Ni} est monoclinique : les paramètres de la maille cristalline sont (3) :

$$\begin{aligned} a &= 9,305 \text{ \AA} & b &= 5,631 \text{ \AA} \\ c &= 12,098 \text{ \AA} & \beta &= 100^\circ 47' \end{aligned}$$

Il est possible de préparer une phase φ_{Ni} pure en trempant à l'air après fusion un mélange d'oxyde de nickel et d'alumine de composition $8 \text{ NiO} \cdot 92 \text{ Al}_2\text{O}_3$.

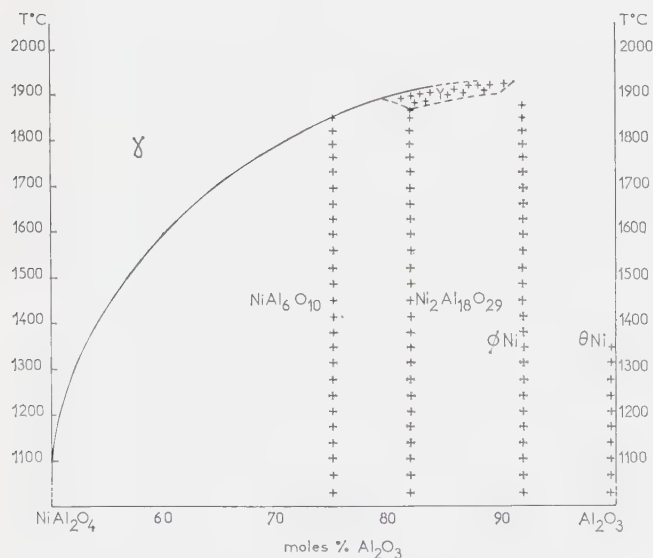
e) Nous avons mis en évidence dans le système $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ une nouvelle phase très riche en alumine : nous la décrirons plus loin.

Les trois oxydes mixtes de formules $\text{NiAl}_6\text{O}_{16}$, $\text{Ni}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{29}$ et $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{18}$ (Y), constituent au moins pour les deux premiers des phases métastables : par traitement thermique à des températures comprises entre $1\ 000^\circ \text{C}$ et $1\ 600^\circ \text{C}$, elles se décomposent plus ou moins rapidement en alumine α et NiAl_2O_4 saturé en alumine à la température considérée.

FIG. 11. — Diagramme de Debye-Scherrer de l'oxyde mixte $\text{Ni}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{29}$.

Ces oxydes mixtes ainsi que la phase φ_{Ni} également métastable ne doivent pas figurer dans le diagramme d'équilibre du système binaire $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Cependant, afin de mieux rendre compte de l'ensemble de nos résultats, nous les avons placés dans ce diagramme en indiquant par des croix leurs positions et leurs domaines d'existence (fig. 12).

Phases obtenues par traitements thermiques à 1 150° C de phases γ ou γ de différentes compositions

FIG. 12. — Ensemble des phases stables et métastables du système binaire $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

tions. — Nous avons recuit à l'air à 1 150° C des échantillons de différentes compositions fondus au four à image et soumis à une trempe brutale. Nous avons noté les résultats suivants :

— le traitement thermique de phases γ de composition comprise entre 50 $\text{NiO} \cdot 50 \text{Al}_2\text{O}_3$ et 25 $\text{NiO} \cdot 75 \text{Al}_2\text{O}_3$ conduit à un mélange en proportions variables du spinelle NiAl_2O_4 saturé en alumine à la température considérée et de la phase $\text{NiAl}_6\text{O}_{10}$;

— le traitement thermique des échantillons de composition comprise entre 25 $\text{NiO} \cdot 75 \text{Al}_2\text{O}_3$ et environ 18 $\text{NiO} \cdot 82 \text{Al}_2\text{O}_3$ conduit à des mélanges des oxydes mixtes $\text{NiAl}_6\text{O}_{10}$ et $\text{Ni}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{29}$;

— le traitement thermique des échantillons de teneur en alumine supérieure à 82 moles p. 100 conduit à un mélange de l'oxyde $\text{Ni}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{29}$ et d'alumine α . Nous n'avons jamais observé la présence de la phase φ_{Ni} dans de tels échantillons.

Réduction de l'oxyde mixte NiAl_2O_4 . — Nous avons effectué la réduction de l'oxyde mixte NiAl_2O_4 à des températures comprises entre 900° C et 2 000° C environ.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° A des températures comprises entre 900° C et 1 350° C environ nous observons successivement la formation de trois phases métastables avant celle de l'alumine α . Les deux premières sont identiques respectivement aux phases $\text{NiAl}_6\text{O}_{10}$ et φ_{Ni} précédemment obtenues par décomposition d'échantillons fondus.

La troisième phase est très riche en alumine

$$\left(\frac{\text{moles } \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{moles } \text{NiO}} > 99 \right)$$

Son diagramme de Debye-Scherrer est tout à fait analogue à celui de l'alumine θ (fig. 5 a). Toutes les interférences peuvent être interprétées en admettant l'existence d'une maille monoclinique de paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 5,62 \text{ \AA} \\ b &= 2,91 \text{ \AA} \\ c &= 11,78 \text{ \AA} \\ \beta &= 104^{\circ}09' \end{aligned}$$

Nous désignerons cette phase nouvelle par la notation θ_{Ni} . Nous avons rencontré une phase analogue dans l'étude de la réduction de l'oxyde mixte $ZnAl_2O_4$.

2° A des températures supérieures à 1 350° C, l'on n'observe plus la formation de la phase θ_{Ni} . Les phases obtenues sont les suivantes :



Lorsque la température dépasse 1 450° C, la réduction de l'oxyde mixte $NiAl_2O_4$ conduit rapidement à l'alumine α .

Nous n'avons pas observé au cours de ces réductions la formation de l'oxyde mixte $Ni_2Al_{18}O_{29}$.

3° A des températures voisines de 1 900° C obtenues au four à image, les phases rencontrées sont les sui-



FIG. 13. — Étude par micrographie de la réduction de $NiAl_2O_4$ à haute température.
a) Globules de nickel au sein de l'échantillon ($\times 200$).
b) Traces d'oxyde mixte dans un globule de nickel de grandes dimensions ($\times 100$).

vantes : phases γ non stœchiométriques — phases Y — phase métastable $\varphi_{\text{Ni}} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Étude par micrographie de la réduction de l'oxyde mixte NiAl_2O_4 . — Nous avons essayé de suivre les étapes de la réduction de NiAl_2O_4 à 1 150° C et à la fusion par micrographie.

Les matériaux utilisés à 1 150° C étaient constitués d'oxyde NiAl_2O_4 fritté sous forme de cube : à cette température, nous avons simplement observé le noircissement de l'échantillon, dû à la formation de nickel : ce dernier se trouve dans un état de division trop grand pour permettre son observation au sein de l'échantillon.

Au contraire, dans les produits obtenus par réduction au four à image, le nickel se rassemble sous forme de globules de plus ou moins grandes dimensions répartis au hasard au sein de l'échantillon (fig. 13 a et b).

En résumé, nous avons préparé par décomposition d'oxydes mixtes alumine-oxyde de nickel non stœchiométriques ou par réduction au-dessus de 900° C, cinq phases métastables dont quatre n'avaient jamais été mises en évidence.

Le tableau suivant rappelle les caractères de ces différentes phases.

Phase	Préparation	Composition moles Al_2O_3 moles NiO	Structure
$\text{NiAl}_6\text{O}_{10}$	Décomposition de phases γ entre 900° C et 1 850° C environ ou Réduction de NiAl_2O_4 au-dessus de 900° C.	$\frac{75}{25}$	Inconnue
$\text{Ni}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{29}$	Décomposition de phases Y.	$\frac{81,8}{18,2}$	Monoclinique
Y	Décomposition de phases γ au voisinage de la température de fusion ou Réduction de NiAl_2O_4 à la température de fusion.	de $\frac{79}{21}$ à $\frac{91}{9}$	Inconnue
φ_{Ni}	Décomposition de phases γ à haute température ou Réduction de NiAl_2O_4 au-dessus de 900° C.	$\frac{91,7}{8,3}$	Monoclinique type φ_{Mg}
θ_{Ni}	Réduction de NiAl_2O_4 à température comprise entre 900° C et 1 350° C.	$> \frac{99}{1}$	Monoclinique type alumine θ

CONCLUSION

L'étude de la réduction à différentes températures des oxydes mixtes MAl_2O_4 conduit à la préparation de nombreuses phases nouvelles stables ou métastables de plus en plus riches en alumine à mesure que la réduction est plus poussée.

Le tableau ci-dessous résume nos résultats.

L'exemple particulièrement intéressant du système $\text{CdO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ a montré que l'élimination du métal obtenue par trois méthodes distinctes (traitement thermique, réduction et attaque chimique) conduisait à des résultats identiques.

$r_{\text{M}^{2+}}$	M	Type de structure		
0,66 Å	Mg	$\text{M}_{1-x}\text{Al}_2\left(\frac{1+x}{3}\right)\square_x\text{O}_4$ MAl_2O_4 type spinelle,	$\text{MAl}_{26}\text{O}_{40}$ phase δ type alumine δ	
0,69 Å	Ni		solution solide γ	phase δ ?
0,74 Å	Zn		type alumine γ	
0,97 Å	Cd		CdAl_2O_4 type phénacite	
			CdAl_4O_7 type CaAl_4O_7	
1,10 Å	Hg			$\text{MAl}_{12}\text{O}_{19}$ type alumine β
a) Phases stables $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$				
Mg				
Ni	$\text{NiAl}_6\text{O}_{10}$, $\text{Ni}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{29}$, $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$	φ_{M} type φ_{Mg}		θ_{M} type alumine θ
Zn	$\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$ type alumine χ			
b) Phases métastables $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$				

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. C. STUMPF, A. S. RUSSEL, J. W. NEWSOME et C. M. TUCKER. — *Indust. Engng. Chem.*, 1950, 42 (7), 1398.
- (2) J. F. BROWN, D. CLARK et W. W. ELLIOTT. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 84.
- (3) A. M. LEJUS. — Thèse, Paris 1964, *Rev. Hautes Tempér. et Réfract.*, 1964, 1, 53.
- (4) H. J. T. ELLINGHAM. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1944, 63, 125-133.
- (5) F. D. RICHARDSON et J. H. E. JEFFES. — *J. Iron Steel Inst.*, nov. 1948, 160, 261-270.
- (6) H. SAALFELD. — *Angew. Chem. Dtsch.*, 1958, 70, 630.
- (7) Y. TANAKA. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1942, 17, 186.
- (8) A. M. LEJUS et R. COLLONGUES. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, 65.
- (9) A. M. LEJUS et R. COLLONGUES. — *C. R. Acad. Sc.*, 1962, 254, 2780.
- (10) H. SAALFELD et H. JAGODZINSKI. — *Z. Krist.*, 1957, 109, 87.
- (11) F. COLIN et J. THERY. — *Rev. Chim. Min.*, 1966, 3, 121.
- (12) L. VEGARD. — *Phil. Mag.*, 1961, 32, 65-96.
- (13) T. F. W. BARTH et E. POSNJAK. — *Z. Kristallogr.*, 1932, 82, 325.
- (14) F. COLIN et J. THERY. — *C. R. Acad. Sc.*, 1965, 261, 3141.
- (15) J. THERY et F. COLIN. — *C. R. Acad. Sc.*, 1965, 261, 3826.
- (16) H. SAALFELD. — *N. Jb. Miner. Abh.*, 1960, 95, 22.
- (17) F. COLIN et J. THERY. — *C. R. Acad. Sc.*, 1966, 263, 1220.
- (18) W. L. BRAGG et W. H. ZACHARIASEN. — *Z. Kristallog.*, 1930, 72, 518.
- (19) H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGER, A. D. STORGER et G. STORGER. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1955, 279, 241.
- (20) BOYKO et WISNYI. — *Acta cryst.*, 1955, 11, 444.
- (21) J. THERY et D. BRIANÇON. — *C. R. Acad. Sc.*, 1962, 254, 2782.
- (22) J. THERY et D. BRIANÇON. — *Rev. Hautes Tempér. et Réfract.*, 1964, 1, 221.
- (23) R. COLLONGUES, F. COLIN, J. THERY, D. MICHEL et M. PEREZ Y JORBA. — 3^e Séminaire des céramiques nouvelles, Paris, 8-10 fév. 1967, *Bull. Soc. Fran. Céram.*, 1967, 77, 51.
- (24) W. O. MILLIGAN et L. MERTEN. — *J. Phys. Chem.*, 1946, 50, 465.
- (25) H. SCHMALZRIED. — *Z. Phys. Chem.*, 1961, 28, 203.

